

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-106806

(43)Date of publication of application : 08.04.1992

(51)Int.Cl.

H01B 3/08  
C03C 3/062  
C03C 3/095  
H01G 4/08

(21)Application number : 02-225863

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD

(22)Date of filing : 27.08.1990

(72)Inventor : KOKUBO TADASHI  
KOMORI KIYOTAKA  
YAMAKAWA SEISHIRO

## (54) COMPLEX DIELECTRIC

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a complex dielectric which can secure a high dielectric constant of a reinforcing material and has small dielectric loss by making at least a part of the glass composing a reinforcing material include cerium oxide whose dielectric constant is 9 or larger 10mol% or less.

CONSTITUTION: Glass containing cerium oxide whose dielectric constant is 9 or larger 10mol% or less is used as at least a part of the glass constituting a reinforcement for the resin. As the dielectric constant of a glass reinforcement is high, it is possible to easily keep a high dielectric constant of a complex dielectric, and also as  $\tan\delta$  of the glass reinforcement is small because the cerium oxide is added thereto, the loss characteristic of the glass is low. It is thereby possible to obtain a dielectric having a high dielectric constant with low loss.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-106806

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月8日

H 01 B 3/08  
C 03 C 3/062  
3/095  
H 01 G 4/08

B 9059-5G  
6971-4G  
6971-4G  
B 7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全13頁)

⑮ 発明の名称 複合誘電体

⑯ 特 願 平2-225863

⑰ 出 願 平2(1990)8月27日

⑱ 発 明 者 小 久 保 正 京都府長岡京市梅が丘2丁目50番地  
⑱ 発 明 者 古 森 清 孝 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑱ 発 明 者 山 河 清 志 郎 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内  
⑲ 出 願 人 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 松本 武彦

明 細 書

1. 発明の名称

複合誘電体

2. 特許請求の範囲

1 樹脂がガラスからなる補強材で補強されてなる複合誘電体において、前記補強材を構成するガラスのうちの少なくとも一部のガラスが比誘電率9以上で10mol%以下の酸化セリウムを含むことを特徴とする複合誘電体。

2 ガラスが非鉛系ガラスであり、酸化ケイ素を15mol%以上60mol%以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物を0mol%以上40mol%以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物を0mol%以上55mol%以下の割合で含み、これら酸化物の総合計量が85mol%以上である請求項1記載の複合誘電体。

3 酸化ケイ素の含有量が35mol%以上50mol%以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム

、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物の含有量が20mol%以上40mol%以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物の含有量が20mol%以上40mol%以下の範囲にある請求項2記載の複合誘電体。

4 ガラスが鉛系ガラスであり、酸化ケイ素を15mol%以上60mol%以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物を0mol%以上40mol%以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物を0mol%以上55mol%以下、酸化鉛を80mol%以下の割合で含み、これら酸化物の総合計量が85mol%以上である請求項1記載の複合誘電体。

5 酸化ケイ素の含有量が25mol%以上40mol%以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物の含有量が10mol%

%以上40mol%以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物の含有量が10mol%以上40mol%以下、酸化鉛の含有量が5mol%以上55mol%以下の範囲にある請求項4記載の複合誘電体。

6 樹脂中に無機誘電体粉末が分散されている請求項1から5までのいずれかに記載の複合誘電体。

### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は複合誘電体に関する。

〔従来の技術〕

高度情報化時代を迎え、情報伝達はより高速化・高周波化の傾向にある。自動車電話やパーソナル無線等の移動無線、衛星放送、衛星通信やCATV等のニューメディアも実用化の段階にある。

一方、移動無線やニューメディアでは、機器のコンパクト化が推し進められており、これに伴い誘電体共振器等のマイクロ波用回路素子に対して小型化が強く望まれている。

を補うために無機誘電体粉末を併用するのであるが、それでも、適度に大きな比誘電率をもたせることは中々できない。無機誘電体粉末含有量を増せば比誘電率は上がるけれども、コスト高や界面トラブルが起こり易くなるなどの不都合がある。無機誘電体を併用しても比誘電率が十分に高まらないのは、補強材の方の比誘電率が低いからである。比誘電率の低いガラス製補強材が無機誘電体粉末を分散した高誘電率樹脂域を分断し、いわば容量の直列結合状態を内部に生じさせる形で、結果的に基板の高比誘電率化を阻んでしまうのである。なお、基板用の複合誘電体を適度な大きさ（例えば、10～数10）程度とする理由は、比誘電率が余り大きいと回路形成のための加工が難しくなるからである。

また、高比誘電率化に加えて、低 $\tan\delta$ 化（誘電損失を減らす）も強く望まれている。低 $\tan\delta$ でないと伝送損失が大きく、それに小型化も図り難い。

この発明は、上記事情に鑑み、ガラスからなる

マイクロ波用回路素子の大きさは、使用電磁波の波長が基準となる。比誘電率 $\epsilon_r$ の誘電体中を伝搬する電磁波の波長 $\lambda$ は、真空中の伝搬波長を $\lambda_0$ とすると、 $\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r}$ となる。したがって、素子は、使用されるプリント回路板用基板の比誘電率が大きいほど小型になる。また、基板の比誘電率が大きいと、電磁エネルギーが基板内に集中するため、電磁波の漏れが少なく経路合でもある。

上記プリント回路板用基板として、樹脂（高周波特性に優れるPPO樹脂等）をガラスからなる補強材（ガラス製補強材）で補強されてなる複合誘電体を用いた基板がある。このプリント回路板用基板は、ALN、SiC、セラミック基板に比べ、価格や後加工（切断、孔開、接合等）の点で優れるため、注目されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ただ、樹脂をガラス製補強材で補強した複合誘電体からなる従来の基板は、誘電率の点では十分とは言えない。樹脂は比誘電率が低いので、これ

補強材が高比誘電率確保の妨げとなるようなことがなく、しかも、誘電損失の少ない複合誘電体を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題を解決するため、この発明にかかる複合誘電体では、樹脂を補強するためのガラスからなる補強材を構成するガラスのうちの少なくとも一部のガラスを比誘電率9以上で10mol%以下の酸化セリウムを含むガラスとするようにしている。

以下、この発明の複合誘電体をより具体的に説明する。

比誘電率9以上で10mol%以下の酸化セリウムを含むガラスは、鉛系ガラスである場合と非鉛系ガラスである場合とがある。前者の非鉛系ガラスの場合は比誘電率が12以上であることが好ましく、後者の鉛系ガラスの場合は比誘電率が14以上であることが好ましい。

この発明における複合化（マトリックス）用樹脂としては、必要に応じて適宜に選択された樹脂

が用いられるが、高周波域の用途では、高周波損失の少ない(低  $\tan \delta$ ) 樹脂が好ましく、例えば、PPO(ポリフェニレンオキサイド)樹脂、フッ素樹脂(例えば、通称テフロンのようなポリフッ化エチレン系樹脂)、ポリカーボネイト、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレンなどが挙げられる。これらの樹脂の比誘電率  $\epsilon_r$  は、普通、2.0~3.2程度である。その他の用途の場合、損失の点で多少劣るが、ポリエステル、エポキシ、あるいは、比誘電率の大きなPVDF(ポリフッ化ビニリデン)などの樹脂でもよい。

ガラスからなる補強材としては、クロス状、マット状、ファイバー状のものが例示され、これらは、通常、ガラス原料の融液を紡糸しガラス繊維化(繊維成形)したのち加工することで得られるものである。クロスやマットの場合は、通常、厚み15 $\mu$ m~1.5mm程度、ガラス繊維径0.5~30 $\mu$ m程度のもを使う。ファイバーの場合は、通常、長さ20~300 $\mu$ m程度、ガラス繊維径2~5

0 $\mu$ m程度のもを使う。補強材は全体が比誘電率9以上で酸化セリウムを含むガラスであることが好ましいが、一部だけが比誘電率9以上で酸化セリウムを含むガラスであってもよい。例えば、縦糸だけが比誘電率9以上で酸化セリウムを含むガラスの繊維であり、横糸が比誘電率9以上で酸化セリウムを含むガラス以外のガラスの繊維であるクロスでもよいのである。

ガラスが非鉛系ガラスである場合、例えば、請求項2のように、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を15mol%以上60mol%以下、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム( $\text{CaO}$ )、酸化ストロンチウム( $\text{SrO}$ )および酸化バリウム( $\text{BaO}$ )のうちの少なくともひとつの酸化物(以下、適宜「A群酸化物」と言う)を0mol%以上40mol%以下、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )および酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )のうちの少なくともひとつの酸化物(以下、適宜「B群酸化物」と言う)を0mol%以上55mol%以下の割合で含み、これら酸化物(酸化ケイ素、A群

酸化物およびB群酸化物)の総合計量が85mol%以上であり、しかも、10mol%以下の酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )を含むものが挙げられる。

酸化ケイ素が15mol%を下回ったり、A群酸化物が40mol%を超えたり、B群酸化物が55mol%を超えたり、あるいは、酸化セリウムが10mol%を超えたりすると、繊維成形性が低下するようになる。

ガラスが非鉛系ガラスである場合、さらに、請求項3のように、酸化ケイ素の含有量が35mol%以上50mol%以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物(A群酸化物)の含有量が20mol%以上40mol%以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物(B群酸化物)の含有量が20mol%以上40mol%以下の範囲であることがより好ましい。これは、12以上の比誘電率や良好な繊維成形性が容易に確保されるからである。

酸化ケイ素が50mol%を超えると、12以上のガラス比誘電率の確保が難しく、35mol%より少なくなると良好な繊維成形性の確保が難しくなる。

A群酸化物あるいはB群酸化物の含有量が20mol%以上40mol%以下の範囲を外れると良好な繊維成形性の確保が難しくなる。

請求項2、3に示す組成の非鉛系ガラスは、15mol%を超えない範囲で、例えば、下記の他の酸化物(以下、適宜「C群酸化物」と言う)、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ のうちの少なくともひとつを含んでいてもよい。

なお、C群酸化物が15mol%を超えると、高比誘電率の確保が難しくなったり、あるいは、繊維成形性が低下したりする。

一方、ガラスが鉛を含む場合は、繊維成形性に富むため結果的に補強材が得やすく、複合誘電体

を製造する上で好都合である。また、鉛系ガラスは、鉛成分を含む分、比誘電率の点で少なく方がよいケイ素成分を少なくできるため、補強材の高比誘電率化の面でも都合がよい。ただ、複合誘電体を加工する際の公害対策を確り行う必要はある。

ガラスが鉛系ガラスである場合、例えば、請求項4のように、酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) を15mol %以上60mol %以下、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )、酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ ) および酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ) のうちの少なくともひとつの酸化物 (以下、適宜「A' 群酸化物」と言う) を0mol %以上40mol %以下、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) および酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) のうちの少なくともひとつの酸化物 (以下、適宜「B' 群酸化物」と言う) を0mol %以上55mol %以下、酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) を80mol %以下の割合で含み、これら酸化物 (酸化ケイ素、A' 群酸化物、B' 群酸化物および酸化鉛) の総合計量が85

mol %以上であり、しかも、10mol %以下の酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) を含むものが挙げられる。

酸化ケイ素が60mol %を超えると、9以上の比誘電率の確保が難しくなる。

酸化鉛が80mol %を超えると、繊維成形性が却って低下するようになる。

酸化ケイ素が15mol %を下回ったり、A' 群酸化物が40mol %を超えたり、B' 群酸化物が55mol %を超えたり、あるいは、酸化セリウムが10mol %を超えたりすると、繊維成形性が低下するようになる。

ガラスが鉛系ガラスである場合、さらに、請求項5のように、酸化ケイ素の含有量が25mol %以上40mol %以下、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび酸化バリウムのうちの少なくともひとつの酸化物 (A' 群酸化物) の含有量が10mol %以上40mol %以下、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸化スズのうちの少なくともひとつの酸化物 (B' 群酸化物)

物) の含有量が10mol %以上40mol %以下、酸化鉛の含有量が5mol %以上55mol %以下の範囲であることがより好ましい。これは、14以上のガラス比誘電率や良好な繊維成形性や450℃以上の高いガラス転移点温度が容易に確保されるからである。

酸化ケイ素が40mol %を超えると、14以上の比誘電率の確保が難しく、25mol %より少ないと良好な繊維成形性や450℃以上のガラス転移点温度の確保が難しくなってくる。

A' 群酸化物、あるいは、B' 群酸化物の含有量が10mol %より少ないと良好な繊維成形性、14以上の比誘電率や450℃以上のガラス転移点温度のどれかの確保が難しくなってくる。

A' 群酸化物、あるいは、B' 群酸化物が40mol %の範囲を超えると良好な繊維成形性の確保が難しい。

酸化鉛が5mol %より少ないと良好な繊維成形性や14以上の比誘電率の確保が難しくなり、5mol %以上になると450℃以上のガラス転移点

温度とすることが難しくなる。

なお、鉛系ガラスの場合、ガラス転移点が低くなりがちであるが、ガラス繊維には普通繊維成形の際に潤滑用油が塗布されており、補強材製造後の段階も含めた適宜の段階で潤滑用油除去のクリーニングを行うが、このときの処理温度で軟化しないようにする必要があり、そのためには、ガラス転移点が450℃以上であることが好ましいのである。

請求項4、5に示す組成の鉛系ガラスは、15mol %を超えない範囲で、例えば、下記の他の酸化物 (以下、適宜「C' 群酸化物」と言う)、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  のうちの少なくともひとつを含んでいてもよい。

なお、C' 群酸化物が15mol %を超えると高比誘電率の確保が難しくなったり、あるいは、繊維成形性が低下したりする。

この発明の複合誘電体の樹脂中には、請求項6のように、無機誘電体粉末が分散されていることが好ましい。具体的な無機誘電体粉末としては、例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 系、 $\text{SrTiO}_3$ 系、 $\text{PbTiO}_3$ 系、 $\text{ZrO}_2$ 系、 $\text{Pb(Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba(Sn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ta}_2)\text{O}_7$ 系、 $\text{Ba(Zr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ta}_2)\text{O}_7$ 系などのペロブスカイト型結晶構造（あるいは複合ペロブスカイト型結晶構造）を有するもの、その他、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ の単独およびその複合酸化物などの無機化合物等が具体的に挙げられる。普通、 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の粒径の無機誘電体粉末が用いられる。

樹脂中への分散方法には、無機誘電体粉末を予め分散させた樹脂を補強材に含浸等する方法が普通であるが、無機誘電体粉末だけを先に付着させた補強材に樹脂を含浸させ結果的に無機誘電体粉末を樹脂中に分散させた状態とする方法などもある。

この発明の複合誘電体（ $100 \text{ vol} \%$ ）におけ

るマトリックス用樹脂、ガラスからなる補強材、無機誘電体粉末の配合割合は、樹脂 $10 \sim 95 \text{ vol} \%$ 、補強材 $5 \sim 70 \text{ vol} \%$ 、無機誘電体粉末 $0 \sim 70 \text{ vol} \%$ （通常、 $0 \sim 40 \text{ vol} \%$ ）程度である。

この発明の複合誘電体の用途には、プリント回路基板が例示されるが、これに限らない。

#### 〔作 用〕

請求項1～6記載の複合誘電体では、ガラス製補強材の比誘電率が高いために、複合誘電体自体の高比誘電率確保が容易であり、しかも、酸化セリウムの添加によりガラス製補強材の $\tan \delta$ が低いため、低損失特性である。ガラスが非鉛系ガラスである場合は、鉛毒の心配がなく安全でもある。ガラスが鉛系ガラスである場合は、高比誘電率補強材を得やすく複合誘電体を製造する上で都合がよい。なお、酸化セリウムの含有量が $10 \text{ mol} \%$ を越えると繊維成形性が低下し製造が難しくなり、実用性が失われる。

請求項2記載の複合誘電体のように、補強材用

のガラスが非鉛系ガラスであり、酸化ケイ素を $15 \text{ mol} \%$ 以上 $60 \text{ mol} \%$ 以下、A群酸化物を $0 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下、B群酸化物を $0 \text{ mol} \%$ 以上 $55 \text{ mol} \%$ 以下の割合で含み、これら酸化物（酸化ケイ素、A群酸化物およびB群酸化物）の総合計量が $85 \text{ mol} \%$ 以上であって、かつ、 $10 \text{ mol} \%$ 以下の酸化セリウムを含む場合には、9以上の比誘電率や低 $\tan \delta$ の確保、繊維成形が可能であるため、高比誘電率・低 $\tan \delta$ の補強材を得る上で好都合である。

請求項3記載の複合誘電体のように、上記非鉛系ガラスにおいて、酸化ケイ素を $35 \text{ mol} \%$ 以上 $50 \text{ mol} \%$ 以下、A群酸化物を $20 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下、B群酸化物を $20 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下の範囲で含む場合には、12以上の比誘電率や良好な繊維成形性の確保が容易であるため、より高比誘電率の補強材を得る上で好都合である。

請求項4記載の複合誘電体のように、補強材用のガラスが鉛系ガラスであり、酸化ケイ素を $15$

$\text{mol} \%$ 以上 $60 \text{ mol} \%$ 以下、A'群酸化物を $0 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下、B'群酸化物を $0 \text{ mol} \%$ 以上 $55 \text{ mol} \%$ 以下の割合で含み、これら酸化物（酸化ケイ素、A'群酸化物、B'群酸化物および酸化鉛）の総合計量が $85 \text{ mol} \%$ 以上であって、かつ、 $10 \text{ mol} \%$ 以下の酸化セリウムを含む場合には、9以上の比誘電率や低 $\tan \delta$ の確保、繊維成形が可能であるため、高比誘電率・低 $\tan \delta$ の補強材を得る上で好都合である。

請求項5記載の複合誘電体のように、上記鉛系ガラスにおいて、酸化ケイ素を $25 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下、酸化鉛を $5 \text{ mol} \%$ 以上 $55 \text{ mol} \%$ 以下、A'群酸化物を $10 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下、B'群酸化物を $10 \text{ mol} \%$ 以上 $40 \text{ mol} \%$ 以下の範囲で含む場合には、14以上の比誘電率や良好な繊維成形性の確保が容易であるため、より高比誘電率の補強材を得る上で好都合である。

請求項6の複合誘電体のように、無機誘電体粉末を併用した場合には、無機誘電体粉末の高比誘

電率特性が十分に生かされ、複合誘電体自体の比誘電率が容易に10以上となる。

〔実施例〕

続いて、この発明の実施例を説明する。もちろん、この発明は下記実施例に限らない。

まず、補強材用の比誘電率9以上で10 $\pm$ 2%以下の酸化セリウムを含むガラス繊維の製造について説明する。

酸化物、炭酸塩あるいは水酸化物等の原材料を含有酸化物が所定割合で含まれるガラスが得られるように配合し、白金るつばに入れて電気炉で加熱（条件：1450℃、2時間）し熔融する。

つぎに、得られた融液を融液粘度が約10<sup>-3</sup>ポイズになる温度に熱しておいた別のノズル付白金るつばに移し、るつば裏のノズルから引き出して5~30 $\mu$ m程度の径のガラス繊維を得る。このあと、得られたガラス繊維を織ったり截断したりしてガラスクロスやファイバー等の補強材に仕上げることは言うまでもない。

ガラス組成を色々換えて、比誘電率、 $\tan \delta$ お

よび繊維成形性の難易を調べた。

比誘電率、 $\tan \delta$ はバルク状のガラス体を作り、インピーダンスアナライザで測定（測定周波数1GHz）した。結果を第1~4表に示す。第1、2表は非鉛系のガラス組成の場合、第3、4表は鉛系のガラス組成の場合である。

繊維成形の難易については、得られた融液が約10<sup>-3</sup>ポイズになる温度の白金るつば中に24時間保持した後、糸が引けるかどうかで調べた。ガラス繊維を量産する場合、普通、融液が白金等のるつば中に長時間（例えば、20時間前後）保持される。融液を得たあと速やかに繊維成形を行うようにするなど繊維化方法が限られてくる。ガラスサンプル番号14~18、32~36のものは24時間るつばに保持した後ではうまく繊維成形できなかった。

比較のために、酸化セリウムを他の酸化物で置換したガラス（ガラスサンプル番号1'~36'）を作製し、上記と同様に調べた。結果を第5~8表に示す。第5、6表は非鉛系のガラス組成の

場合、第7、8表は鉛系のガラス組成の場合である。

第 1 表

酸化物名	表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol %)								
	ガラスサンプル番号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	50.0	40.0	35.0	39.5	40.0	40.0	45.0	35.0	35.0
MgO	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	7.5	7.0	3.0	6.0	0.0	5.0	0.0	0.0
SrO	0.0	7.5	7.0	5.0	11.0	0.0	5.0	0.0	0.0
BaO	29.5	15.0	14.0	10.0	20.0	25.0	10.0	30.0	30.0
TiO <sub>2</sub>	20.0	22.0	28.0	32.0	15.0	15.0	18.0	20.0	20.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	7.0	4.0	5.0	5.0	5.0	7.0	0.0	0.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0
CeO <sub>2</sub>	0.5	1.0	3.0	0.5	1.0	5.0	10.0	1.0	1.0
比誘電率	12.0	13.0	14.3	13.6	12.7	13.4	12.3	12.1	12.2
tan δ (%)	0.20	0.25	0.21	0.35	0.28	0.31	0.30	0.32	0.35

第 2 表

酸化物名	表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol %)								
	ガラスサンプル番号								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	55.0	58.0	55.0	55.0	25.0	40.0	40.0	40.0	40.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	0.0	0.0
CaO	4.0	0.0	10.0	0.0	5.0	0.0	9.0	5.0	10.0
SrO	5.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	9.0	5.0	10.0
BaO	10.0	20.0	10.0	0.0	17.0	5.0	18.0	5.0	15.0
TiO <sub>2</sub>	20.0	15.0	0.0	35.0	35.0	47.0	15.0	25.0	10.0
ZrO <sub>2</sub>	5.0	5.0	0.0	0.0	5.0	7.0	0.0	7.0	5.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	14.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CeO <sub>2</sub>	1.0	2.0	1.0	10.0	3.0	1.0	2.0	10.0	10.0
比誘電率	11.1	10.1	10.5	11.3	16.2	13.7	13.1	12.8	12.7
tan δ (%)	0.14	0.13	0.15	0.14	0.38	0.25	0.24	0.29	0.28

第 3 表

表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol%)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	19	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO <sub>2</sub>	25.0	40.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0	25.0	25.0
PbO	54.7	5.0	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	20.0	20.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	9.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SrO	0.0	0.0	5.0	10.0	5.0	5.0	0.0	5.0	5.0
BaO	10.0	25.0	5.0	20.0	5.0	5.0	10.0	15.0	15.0
TiO <sub>2</sub>	10.0	29.0	30.0	8.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	7.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	5.0	0.0	0.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0
CeO <sub>2</sub>	0.3	1.0	3.0	1.0	2.0	5.0	10.0	1.0	1.0
比誘電率	16.1	14.0	15.2	15.1	15.1	14.5	14.0	14.1	14.1
tan δ (%)	0.60	0.36	0.39	0.45	0.41	0.40	0.42	0.48	0.50
ガラス転移温度 (℃)	520	720	650	650	660	700	650	690	660

第 4 表

表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol%)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	28	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO <sub>2</sub>	20.0	20.0	60.0	45.0	40.0	29.0	30.0	15.0	40.0
PbO	79.7	60.0	20.0	15.0	5.0	30.0	35.0	50.0	25.0
SrO	0.0	0.0	0.0	8.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	4.0	8.0	10.0	0.0	21.0	4.0	15.0	5.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	15.0	10.0	15.0	48.0	5.0	25.0	19.0	15.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	5.0	0.0	0.0
FeO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0
CeO <sub>2</sub>	0.3	1.0	2.0	2.0	2.0	5.0	1.0	1.0	10.0
比誘電率	14.9	15.9	10.0	13.2	14.3	15.3	15.0	15.9	14.1
tan δ (%)	0.70	0.56	0.30	0.41	0.33	0.50	0.48	0.53	0.42
ガラス転移温度 (℃)	360	450	650	680	700	600	570	560	630

第 5 表

表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol %)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
SiO <sub>2</sub>	50.0	40.0	35.0	40.0	40.0	40.0	45.0	35.0	35.0
MgO	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	7.5	7.0	3.0	6.0	0.0	5.0	0.0	0.0
SrO	0.0	7.5	7.0	5.0	12.0	0.0	5.0	0.0	0.0
BaO	30.0	15.0	14.0	10.0	20.0	25.0	10.0	30.0	30.0
TiO <sub>2</sub>	20.0	23.0	28.0	32.0	15.0	15.0	18.0	20.0	20.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	7.0	4.0	5.0	5.0	5.0	7.0	0.0	0.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	3.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0
比誘電率	12.0	13.2	14.4	13.5	12.8	13.5	12.3	12.0	12.1
tan δ (%)	0.25	0.42	0.46	0.40	0.43	0.45	0.36	0.45	0.47

第 6 表

表中の数値 - 酸化物含有量 (単位: mol %)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	10'	11'	12'	13'	14'	15'	16'	17'	18'
SiO <sub>2</sub>	55.0	60.0	55.0	55.0	25.0	40.0	40.0	40.0	40.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	0.0	0.0
CaO	5.0	0.0	10.0	0.0	5.0	0.0	9.0	5.0	10.0
SrO	5.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	9.0	5.0	10.0
BaO	10.0	20.0	10.0	0.0	20.0	5.0	18.0	5.0	15.0
TiO <sub>2</sub>	20.0	15.0	0.0	35.0	35.0	48.0	15.0	25.0	10.0
ZrO <sub>2</sub>	5.0	5.0	0.0	0.0	5.0	7.0	0.0	7.0	5.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
FeO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0
NiO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0
比誘電率	11.1	10.0	10.6	11.3	16.4	13.8	13.1	12.8	12.7
tan δ (%)	0.21	0.20	0.21	0.24	0.60	0.41	0.40	0.43	0.41

第 7 表

表中の数値-酸化物含有量 (単位: mol %)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	19'	20'	21'	22'	23'	24'	25'	26'	27'
SiO <sub>2</sub>	25.0	40.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0	25.0	25.0
PbO	55.0	5.0	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0	20.0	20.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0	10.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SrO	0.0	0.0	5.0	10.0	5.0	5.0	0.0	5.0	5.0
BaO	10.0	25.0	5.0	20.0	5.0	5.0	10.0	15.0	15.0
TiO <sub>2</sub>	10.0	30.0	33.0	8.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	7.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SnO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0
比誘電率	16.1	14.0	15.4	15.1	15.1	14.7	14.0	14.0	14.0
tan δ (%)	0.70	0.48	0.61	0.58	0.56	0.54	0.58	0.63	0.65
ガラス転移温度 (℃)	520	720	660	650	660	700	660	680	660

第 8 表

表中の数値-酸化物含有量 (単位: mol %)									
ガラスサンプル番号									
酸化物名	28'	29'	30'	31'	32'	33'	34'	35'	36'
SiO <sub>2</sub>	20.0	20.0	60.0	45.0	40.0	30.0	30.0	15.0	40.0
PbO	80.0	60.0	20.0	15.0	5.0	30.0	35.0	50.0	25.0
SrO	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0
BaO	0.0	5.0	10.0	10.0	0.0	25.0	5.0	15.0	5.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	15.0	10.0	15.0	50.0	5.0	25.0	20.0	15.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	5.0	0.0	0.0
FeO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0
比誘電率	14.9	15.9	10.0	13.2	14.4	15.2	15.0	15.9	14.0
tan δ (%)	0.81	0.72	0.42	0.56	0.51	0.59	0.65	0.74	0.56
ガラス転移温度 (℃)	360	450	650	680	710	600	570	560	630

上で得た非鉛系のガラス繊維を用いて、実施例1～5の複合誘電体を得た。

－実施例1－

補強材として、第1表のガラスサンプル番号2の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用意した。一方、PPO樹脂45gを80℃のトルエン215gに溶かした後、平均粒径2 $\mu$ mのTiO<sub>2</sub>粉末120gを添加し分散させたワニスを用意した。

ワニス中に前記ガラスクロスを入れてワニスを含浸させ乾燥（115℃、90秒）した後、4枚重ねて、温度180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>、120分間の成形条件で熱プレス成形して厚み約0.8mmの複合誘電体を得た。

なお、複合誘電体におけるPPO樹脂、無機誘電体粉末、補強材の割合は、それぞれ42vol%、28vol%、30vol%であった。

－実施例2－

補強材として、第1表のガラスサンプル番号3の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み

補強材として、第3表のガラスサンプル番号20の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例7－

補強材として、第3表のガラスサンプル番号21の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例8－

補強材として、第3表のガラスサンプル番号25の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例9－

補強材として、第4表のガラスサンプル番号30の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例10－

100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例3－

補強材として、第1表のガラスサンプル番号5の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例4－

補強材として、第2表のガラスサンプル番号11の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－実施例5－

補強材として、第2表のガラスサンプル番号14の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

上で得た鉛系のガラス繊維を用いて、実施例6～10の複合誘電体を得た。

－実施例6－

補強材として、第4表のガラスサンプル番号5の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

上で得た非鉛系のガラス繊維を用いて、比較例1～5の複合誘電体を得た。

－比較例1－

補強材として、第5表のガラスサンプル番号2'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例2－

補強材として、第5表のガラスサンプル番号3'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例3－

補強材として、第5表のガラスサンプル番号5'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例

1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例4－

補強材として、第6表のガラスサンプル番号11'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例5－

補強材として、第6表のガラスサンプル番号14'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

上で得た鉛系のガラス繊維を用いて、比較例6～10の複合誘電体を得た。

－比較例6－

補強材として、第7表のガラスサンプル番号20'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例7－

補強材として、第7表のガラスサンプル番号2

1'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例8－

補強材として、第7表のガラスサンプル番号25'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例9－

補強材として、第8表のガラスサンプル番号30'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－比較例10－

補強材として、第8表のガラスサンプル番号35'の組成のガラス繊維（繊維径9 $\mu$ m）で作った厚み100 $\mu$ mのガラスクロスを用いた他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

－従来例－

ガラスクロスを構成するガラスが比誘電率6.7

のBガラスである他は、実施例1と同様にして複合誘電体を得た。

実施例、比較例および従来例の各複合誘電体の表面・裏面に電極を設け、インピーダンスアナライザを使って、比誘電率と $\tan \delta$ を測定（測定周波数1MHz）した。測定結果を第9、10表に示す。

第 9 表

	ガラスクロス		複合誘電体	
	比誘電率	$\tan \delta$ (%)	比誘電率	$\tan \delta$ (%)
実施例1	13.0	0.25	12.0	0.30
実施例2	14.3	0.21	12.6	0.28
実施例3	12.7	0.28	11.8	0.32
実施例4	10.1	0.13	10.7	0.24
実施例5	16.2	0.38	13.0	0.36
実施例6	14.0	0.36	12.3	0.35
実施例7	15.2	0.39	12.8	0.37
実施例8	14.0	0.42	12.3	0.38
実施例9	10.0	0.30	10.7	0.32
実施例10	15.9	0.53	12.9	0.44

第 10 表

	ガラスクロス		複合誘電体	
	比誘電率	$\tan \delta$ (%)	比誘電率	$\tan \delta$ (%)
比較例 1	1.32	0.42	12.0	0.38
比較例 2	1.44	0.46	12.6	0.41
比較例 3	1.28	0.43	11.8	0.39
比較例 4	1.00	0.20	10.7	0.28
比較例 5	1.64	0.60	13.0	0.48
比較例 6	1.40	0.48	12.3	0.42
比較例 7	1.54	0.61	12.8	0.48
比較例 8	1.40	0.58	12.3	0.46
比較例 9	1.00	0.42	10.7	0.39
比較例 10	1.59	0.74	12.9	0.55
従来例	6.7	0.30	8.9	0.32

誘電率の補強材が作り易いため、複合誘電体の製造が易いという利点がある。

請求項 3 記載の複合誘電体では、加えて、より高比誘電率の補強材が得やすいため、優れた複合誘電体の製造が易いという利点がある。

請求項 4 記載の複合誘電体では、加えて、高比誘電率の補強材が作り易いため、複合誘電体の製造が易いという利点がある。

請求項 5 記載の複合誘電体では、加えて、より高比誘電率の補強材が得やすいため、優れた複合誘電体の製造が易いという利点がある。

請求項 6 記載の複合誘電体では、加えて、10 以上の高比誘電率とすることが容易であるため、非常に実用性が高い。

代理人 弁理士 松 本 武 彦

実施例 1～10 の複合誘電体は、第 1 表にみるように、いずれも 10 を越える比誘電率がある。実施例 1～10 と従来例の比誘電率を比べれば、補強材の比誘電率の高いことが高比誘電率の確保に非常に有効であることがよく分かる。なお、PPO 樹脂と TiO<sub>2</sub> 粉末からなる部分の比誘電率を別途に調べたところ 11.0 であり、この発明の複合誘電体では補強材が高比誘電率確保を阻害していないことが明確に裏付けられた。また、実施例 1～10 と比較例 1～10 の  $\tan \delta$  を比較すれば、酸化セリウムの含有が誘電損失を小さくすることに大変に有効であることもよく分かる。

(発明の効果)

以上に述べたように、請求項 1～6 の複合誘電体は、

請求項 1～6 記載の複合誘電体では、ガラス製の補強材は、比誘電率が高く、かつ酸化セリウムの添加により  $\tan \delta$  が低いため、高比誘電率・低損失特性の非常に有用な誘電体である。

請求項 2 記載の複合誘電体では、加えて、高比